



کانی‌شناسی، ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی و آزمون تست‌های صنعتی کانسار کائولن آرازگونی برای کاربست در صنعت کاشی و سرامیک

سید غفور علوی، نیما یادگاری*

گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۱۰/۱۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱/۲۳)

چکیده: کانسار کائولن آرازگونی در استان آذربایجان شرقی و در ۱۸ کیلومتری جنوب قره آغاج مرکز شهرستان چاراویماق واقع است. این گستره مورد نظر در منطقه‌بندی‌های زمین‌شناسی ایران، بخشی از نوار آتشفشانی - نفوذی ارومیه-دختر است. بیشتر این منطقه از سنگ‌های آتشفشانی با ترکیب داسیت-آندزیتی الیگومیوسن تشکیل شده است که در اثر دگرسانی گرمایی به شدت دگرسان شده‌اند. بررسی‌های سنگ‌نگاری نشان می‌دهد که کانی‌های اصلی داسیت - آندزیت‌ها شامل پلاژیوکلاز، پیروکسن، کوارتز، بیوتیت و فلدسپار قلیایی هستند و بافت پورفیری غالب است. بر پایه پراش پرتوی ایکس (XRD) کانی‌های کائولینیت، آلبیت و کوارتز به عنوان کانی‌های اصلی حضور دارند که با مقادیر کمی ارتوکلاز، میکا، ایلیت، پیروفیلیت، مونت‌موریلونیت و آاناتاز به عنوان کانی‌های فرعی همراهی می‌شوند. آلومینیم و سیلیس عوامل تعیین کننده رفتار و کیفیت فرآورده‌های نمونه‌های کائولن آرازگونی نسبت به استاندارد جهانی ECC برای صنعت کاشی و سرامیک واجد کیفیت در بدنه‌های سرامیکی هستند. مقاومت فرآورده‌های سرامیکی در نمونه‌های آرازگونی در برابر شوک‌های دمایی، کششی و فشارشی بالاست. البته با وجود آن، مقدار اکسیدهای آهن و تیتان فرآورده‌های سرامیکی آرازگونی نسبت به استاندارد ECC مطلوب نیست. مقدار اکسید پتاسیم در نمونه‌های آرازگونی که نقش گداز آور را در فرآورده‌های سرامیکی دارد، در حد استاندارد ECC بوده که موجب کاهش تغییر شکل فرآورده‌های سرامیکی شده است. مقدار K_2O ، Al_2O_3 ، SiO_2 و مواد فرار (LOI) در نمونه‌های آرازگونی در حد استاندارد ECC برای صنعت کاشی و سرامیک است. با توجه به ترکیب کانی‌شناسی و شیمیایی، خاک معدن آرازگونی را می‌توان در گروه کائولن‌هایی قرار داد که ضریب انبساط گرمایی پایین و مقاومت خشک بالا دارند. این خاک با وجود داشتن چسبندگی بالا و مقاومت خشک خوبی که دارد، جذب آب بالایی ندارد. این امر سبب روان نشدن در دوغاب و در نتیجه بالا بردن مصرف روانسازهای گران قیمت در فرمول‌بندی می‌شود. از ویژگی‌های بسیار مهم این خاک انقباض خطی بالا، مقاومت خشک بالا و ضریب انبساط گرمایی به نسبت پایین است.

واژه‌های کلیدی: کائولن؛ کانی‌شناسی؛ ویژگی‌های شیمیایی؛ ویژگی‌های فیزیکی؛ آرازگونی.

مقدمه

از ویژگی‌های بی مانند این ماده معدنی مهم است [۱، ۲]. کائولینگ نام تپه‌ای در ایالات جئوچائوفو چین است که کائولن نخستین بار در آن جا استخراج شد [۳]. کائولن بر پایه تعریف متون علمی، سنگی نرم، ریزدانه، خاکی، شکلیذیر و اغلب سفید است که به طور عمده از کانی کائولینیت (۹۵-۵۰٪) تشکیل شده [۴] و نیز شامل کانی‌های رسی دیگری چون دیکیت،

با تأکید بر نیاز انسان و پیشرفت صنعت، کانی‌های صنعتی جایگاه ویژه‌ای در منابع معدنی به خود اختصاص می‌دهند. در این میان، کائولن نیز چنین است، به طوری که تولید آن در جهان و ایران طی سال‌های اخیر روند صعودی داشته است و هر روز کاربردهای جدیدی برای آن معرفی می‌گردد که ناشی

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۴۸۴۱۹۰۵۰، پست الکترونیکی: Nima.yadegari7@yahoo.com

ناکریت و هالوزیت است [۵]. افزون بر کانی‌های نام برده، کوارتز، فلدسپار، اکسید آهن، هیدروکسید آهن، پیریت، روتیل، کربنات‌ها و مواد آلی نیز می‌توانند در ترکیب این سنگ وجود داشته باشند [۷،۶]. وجود این ناخالصی‌ها در کائولن به شدت بر رفتار فیزیکی فرآیند تولید اثر گذاشته و ارزش تجاری کائولن را پایین می‌آورند [۸]. کائولن برای سنگی شامل کانی‌های فیلسیلیکات دو هشت‌وجهی ۱:۱ به کار می‌رود [۹-۱۱]. کائولن همچنین به رس‌هایی گفته می‌شود که از نظر فیزیکی و شیمیایی فعالیت ناچیزی داشته باشند [۱۲]. کائولن آب‌دوست است و به سهولت در آب و اغلب در مایعات پراکنده می‌شود و در حالت خشک آب زیادی جذب می‌کند، اما منبسط نمی‌شود. این ویژگی کائولن را از گروه اسمکتیت تفکیک می‌کند [۱۳]. کائولن در صنایع مختلف هم به عنوان ماده اولیه اصلی و هم به عنوان ماده اولیه جانبی در کنار سایر مواد بکار می‌رود [۱۴] که از جمله می‌توان به استفاده این کانی‌ها و سنگ‌ها در ساخت بناها، تولید لوازم بهداشتی، سرامیک و کاشی‌سازی، لاستیک‌سازی، تولید غذای دام و طیور، اصلاح خاک و باغبانی، فلزکاری و ساخت ابزار دقیق اشاره کرد [۱۵-۱۷]. پژوهش‌های پیرامون کانی‌های صنعتی به ویژه کائولن بیشتر در مورد خاستگاه، چگونگی تشکیل، مدل زمین‌شناسی، زمین‌فیزیکی و زمین‌شیمیایی است و ویژگی‌های فیزیکی در ارتباط با کاربرد مواد معدنی از جمله ویژگی‌های فناورانه در تولید سرامیک‌ها کمتر مورد توجه هستند. ویژگی‌های فیزیکی هر یک از کانی‌های رسی به حدی متنوع است که در نظر نداشتن اختلاف در کاربرد آن‌ها سبب می‌شود تا شرکت‌ها با وجود سرمایه‌گذاری در این کانسارها به بازار هدف خود دست نیابند و سرانجام این معادن متروکه شوند.

ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه نقطه ضعفی برای فرآورده‌های سرامیکی محسوب می‌شوند که آثار مخرب آن‌ها در مراحل مختلف تولید به ویژه در مرحله پخت دیده می‌شود. در این پژوهش، ویژگی‌های کانی‌شناسی، شیمیایی، فیزیکی و کیفیت بدنه‌های سرامیکی پخته‌شده از کانسار کائولن آرازگونی بررسی شد. برای این منظور، از شکل پذیری، اندازه ذرات، ظرفیت تبادل کاتیونی، جذب آب، انقباض خشک

و پخت، مقاومت خمشی خشک و پخت، تعیین درصد رطوبت نمونه‌ها و رنگ استفاده شد.

به طور کلی، پیدایش کائولینیت در محیط اسیدی ممکن است. از دیدگاه زایشی، کانسارهای کائولن به سه گروه (۱) بر جای مانده (ناشی از دگرسانی نامنظم توده‌های آذرین)، (۲) رسوبی (از شستشوی دوباره خاک کائولینیتی که طی جا به جایی‌ها خالص‌تر می‌شوند) و (۳) گرمابی (از دگرسانی گرمابی توده‌های آذرین) تقسیم‌بندی می‌شوند. از عوامل موثر در تشکیل کانسارهای کائولن می‌توان به ترکیب شیمیایی سنگ مادر، درجه اسیدی (pH)، دما، شرایط اقلیمی، عوامل ساختاری و زمان اشاره کرد. خاستگاه بیشتر کائولن‌های موجود در ایران سنگ‌های آذرین خروجی هستند که کائولن از تجزیه فلدسپارهای موجود در آن‌ها به وجود می‌آید [۱۸].

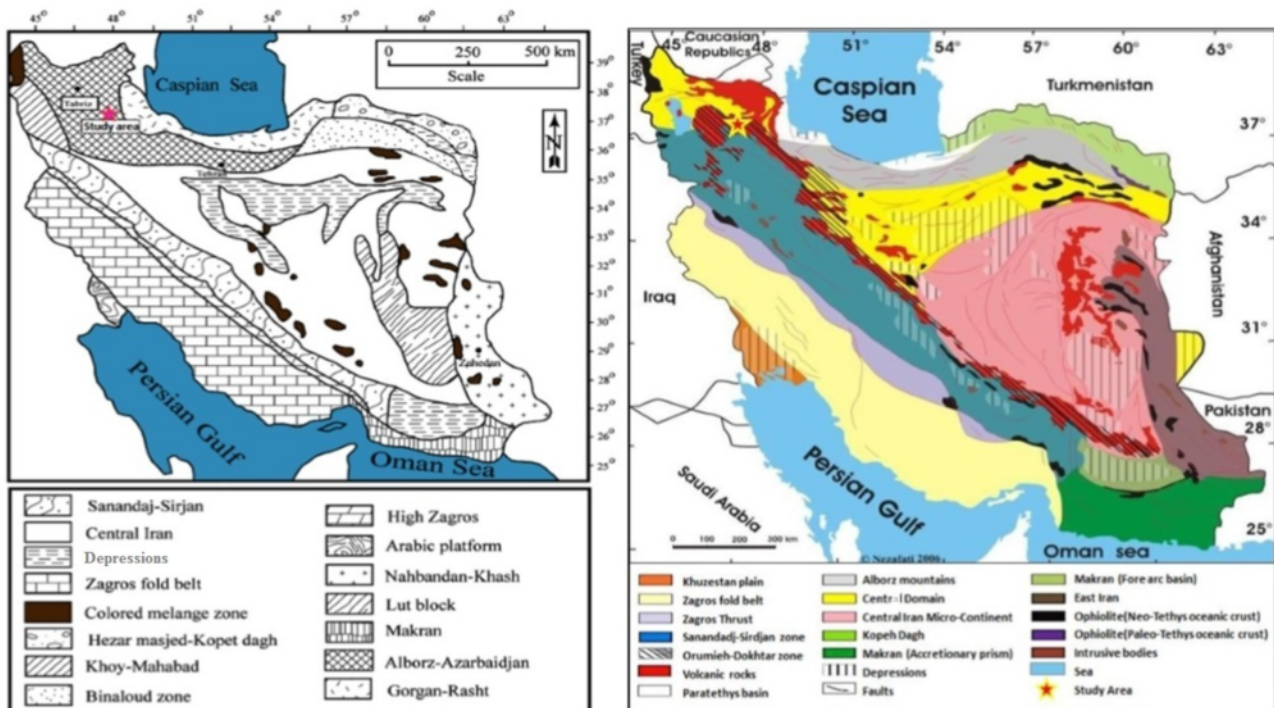
معدن آرازگونی در طول شرقی "۱۷' ۵۸° ۴۶° تا "۱۰' ۵۶' ۴۶° و عرض شمالی "۴۰' ۵۸° ۳۶° تا "۰۰' ۰۰' ۳۷° و ۱۸ کیلومتری جنوب شهرستان قره آغاج در استان آذربایجان شرقی واقع است (شکل ۱). در این منطقه، گدازه‌ها و توف‌های برشی داسیت، آندزیتی به رنگ‌های صورتی - بنفش سنگ مادر کائولن‌های منطقه را تشکیل می‌دهند که در نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ شاهین دژ قابل مشاهده است (شکل ۲). کانسار کائولن آرازگونی در منطقه‌بندی‌های زمین‌شناسی ایران، از نظر آقنابتی [۱۹] بخشی از نوار آتشفشانی نفوذی ارومیه-دختر (شکل ۱) ولی از نظر نبوی [۲۰] بخشی از پهنه البرز است (شکل ۱).

روش پژوهش

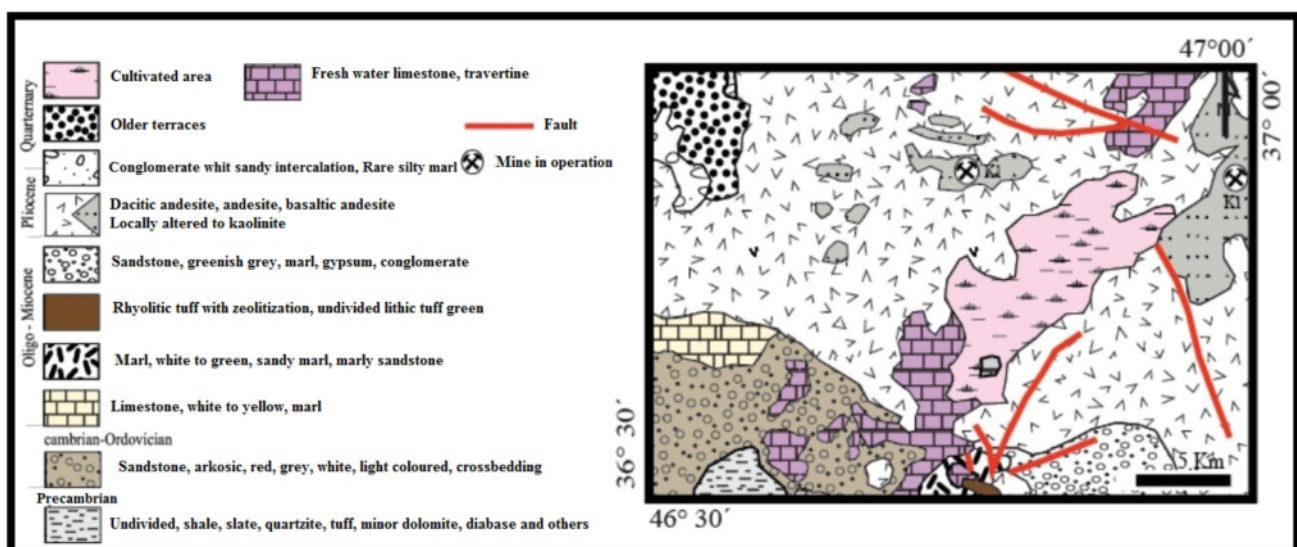
بررسی زمین‌شیمی صنعتی کائولن آرازگونی بر اساس داده‌های تجزیه شیمیایی، مقدار اکسیدهای اصلی و افت گرمایی (LOI) در قیاس با استاندارد جهانی ECC برای مطالعه رفتار آن طی فرآیند تولید برای مصرف در بدنه‌های سرامیکی نخستین قدم مهم در ساخت یک قطعه خوب سرامیکی است. برای این بررسی‌های زمین‌شیمیایی، تعداد ۱۷ نمونه نوعی (نمونه‌های خالص و مرغوب) از کل نمونه‌های جمع‌آوری شده انتخاب و به روش طیف‌سنجی فلئورسانس پرتوی ایکس (XRF) تجزیه شیمیایی شدند. برای بررسی‌های میکروسکوپی، ۱۰ مقطع نازک از نمونه‌های کائولن، سنگ خاستگاه و سایر واحدهای

بررسی گردیدند. با توجه به اهمیت کانسار کائولن آرازگونی به عنوان تامین کننده خوراک اصلی صنایع کاشی و سرامیک، ویژگی‌های فیزیکی ۵ نمونه در آزمایشگاه تخصصی کاشی تبریز، یک نمونه در آزمایشگاه کاشی سینا و یک نمونه در آزمایشگاه کاشی کسری بررسی شد.

سنگی منطقه تهیه گردید. برای شناسایی کانی‌های رسی موجود نیز، تعداد ۳ نمونه در آزمایشگاه کانپژوه و ۲ نمونه در آزمایشگاه زرازما به روش پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شدند. همچنین به منظور شناسایی دقیق بافت‌ها در کانی‌های رسی، ۳ نمونه از آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در آزمایشگاه مرکزی، مرکز تحقیقات علوم پایه دانشگاه تبریز



شکل ۱ پهنه‌های رسوبی - ساختاری ایران [۱۹] و تقسیم‌بندی واحدهای ساختاری-رسوبی ایران [۲۰].



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه آرازگونی (برگرفته از مرجع [۲۱] با تغییرات).

زمین‌شناسی

بخش عمده منطقه مورد نظر از سنگ‌های آتشفشانی با ترکیب داسیت آندزیتی اولیگومیوسن پوشیده شده (شکل‌های ۲ و ۳ الف و ب). که به شدت دستخوش دگرسانی گرمایی گردیده است. بر سنگ‌های آتشفشانی، یک واحد کنگلومرایی با قطعه‌های نامتجانس آتشفشانی با زمان پلیوکواترنری قرار دارد که بخش‌هایی از آن نیز دگرسان شده است. سنگ‌های آتشفشانی از جنس آندزیت و داسیت با روند شمالی جنوبی با ضخامت بسیار هستند که به سمت شرق رسوب‌های مارنی-ماسه سنگی و گچی قرار دارند. این سنگ‌ها دارای رنگ خاکستری بنفش-صورتی (شکل ۲) و ساخت برشی هستند. بافت سنگ پورفیری بوده و زمینه آن به صورت شیشه ریزسنگی با کانی‌هایی چون پلاژیوکلاز، کانی‌های فرومنیزین و بیوتیت است. چشمه‌های آهکی تراورتن ساز فعال در بعضی نقاط بطور پراکنده دیده می‌شوند. مناطق دگرسان شده به رنگ‌های سفید، کمی زرد و خاکستری هستند. درون سنگ‌های آتشفشانی برشی دگرسان شده، یک پهنه دگرسانی وجود دارد که از یک مجموعه رسوب-های آواری نازک لایه شیل و ماسه سنگ تشکیل شده که اغلب در راستای گسل‌ها دگرسانی شدیدتر شده است (شکل ۲). در شمال غرب منطقه بر سنگ‌های آتشفشانی برشی دگرسان شده داسیت، آندزیت میوسن یک افق ضخیم کنگلومرایی بطور دگرشیب قرار دارد که دارای شیب کم به طرف شرق است و

تپه‌های کم ارتفاعی را پیرامون روستای قره صوفی تشکیل می‌دهد. این واحد کنگلومرایی دارای قطعه‌های گدازه‌های داسیت پورفیری در یک سیمان توفی-ماسه‌ای است. در کنار و جنوب روستای دیبکلو در راستای یک گسل چپ‌گرد، رخنمونی از بازالت به رنگ‌های خاکستری تیره وریزدانه دیده می‌شود که به احتمال بسیار مربوط به فعالیت‌های آتشفشانی کواترنری است. بافت این سنگ‌ها نیز پورفیری با زمینه شیشه‌ای بنام پیروکسن‌آندزیت است. در بخش شرقی و میانی منطقه دگرسان شده آبگرم، تعداد کمی نهشته‌های تراورتنی به رنگ خاکستری دیده می‌شود که به صورت کلاهیایی بر پهنه‌های دگرسان شده قرار دارند. این نهشته‌های تراورتنی از فعالیت چشمه‌های آبگرم آهک‌ساز که برخی از آن‌ها هنوز فعال هستند شکل گرفته‌اند، این نهشته‌های تراورتنی دارای ساختارهای گوناگون از جمله حفره‌دار، نواری، نواری موجی، پوست پیازی و گل‌کلمی هستند. تراورتن‌ها به صورت سکوه‌های صاف و افقی روی تشکیلات قدیمی‌تر قرار دارند. سرانجام رسوب‌های آبرفتی دشت، رسوب‌های رودخانه‌ای و رسوب‌های کوهپایه‌ای جوانترین واحدها هستند که روی سایر واحدهای قدیمی را پوشانده‌اند. واحدهای کائولنی موجود در منطقه مورد بررسی به عنوان کانسنگ در نظر گرفته می‌شوند و بخش عمده‌ای از این منطقه را شامل می‌شوند (شکل‌های ۳ پ و ت).



شکل ۳ الف) رخنمون سنگ مادر آندزیتی در گستره معدن کائولن آرازگونی، ب) رخنمون سنگ مادر داسیتی در گستره معدن کائولن آرازگونی، پ و ت) نمونه‌ای از کائولن‌های به نسبت خالص و مرغوب در ذخیره کائولن آرازگونی، ث) نمایی از یک سینه کار فعال در منطقه معدن کائولن آرازگونی، ج) نمایی از منطقه کلی مورد بررسی.

پلاژیوکلازها نیمه شکل‌دار تا شکل‌دار با ماکل‌های آلبیتی و کارلسباد هستند و تا ۲۵ درصد کل حجم سنگ را شامل می‌شوند (شکل‌های ۴ پ و ت). پلاژیوکلازها به صورت جزئی به سرسیت دگرسان شده‌اند (شکل ۴ ث). پیروکسن‌ها پس از پلاژیوکلازها در درجه دوم فراوانی قرار دارند. کوارتزها اغلب بی‌شکل و دارای خاموشی موجی بوده که گویای تحمل فشار مکانیکی سنگ هستند (شکل‌های ۴ پ و ت). آپاتیت، اسفن، فلدسپار قلیایی و کانی‌های فلزی از جمله کانی‌های فرعی این سنگ‌ها محسوب می‌گیرند.

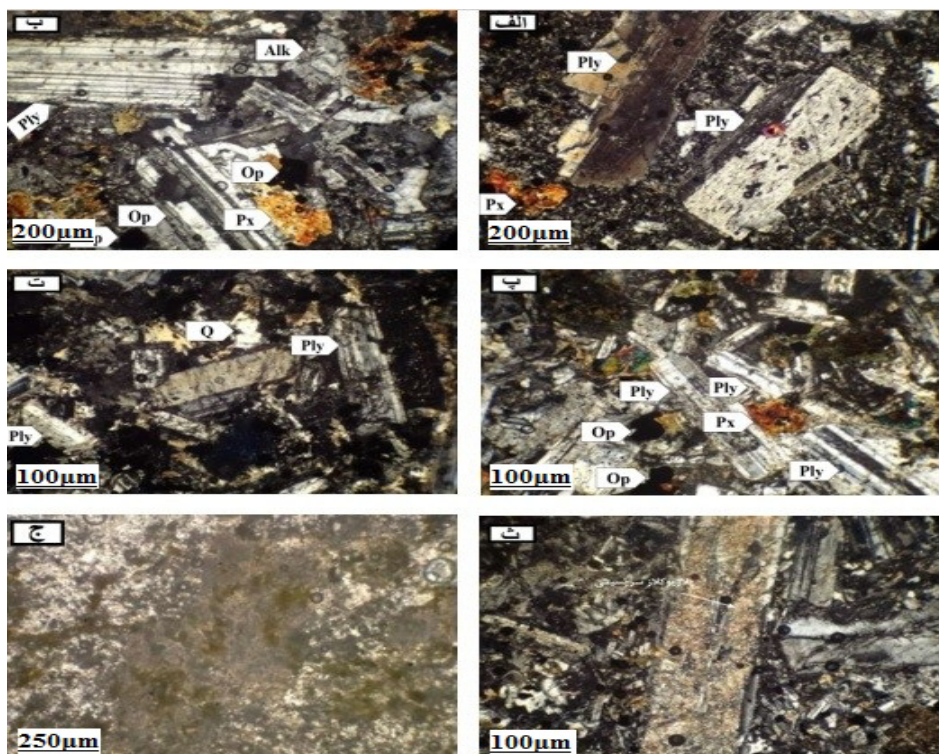
واحد کائولنی: نمونه‌های بدست آمده از این واحدها در حالت نیمه دگرسان، رنگی مایل به کرم و در حالت خالص، رنگ سفید دارند (شکل‌های ۳ ت و پ). به دلیل نرم بودن بیش از حد نمونه‌های کائولن، تهیه مقاطع آن‌ها و بررسی میکروسکوپی آنها ممکن نبود و در نتیجه تنها ویژگی‌های ماکروسکوپی این نمونه‌ها بیان می‌شود. شکل ۴ ج مقطعی از یک نمونه نیمه دگرسان بوده که نشان‌دهنده دگرسانی شدید و تشکیل کانی‌های رسی و کلسیت است.

این واحدها بسته به فاصله‌ی آنها که از گسل‌ها دارای طیفی از رنگ‌های بین سفید تا زرد مایل به کرمی هستند و (محل خروج سیال‌های گرمایی). در شکل ۳، نمایی از یک سینه کار فعال و نمایی از گستره کلی مورد بررسی در منطقه معدن کائولن آرازگونی نشان داده شده.

سنگ‌نگاری و کانی‌شناسی

واحدهای سنگی موجود در منطقه مورد بررسی تنوع چشمگیری ندارند؛ انواع آنها در ادامه بیان می‌شود.

واحد داسیتی-آندزیتی: این واحد سنگ‌شناسی در نمونه دستی به رنگ قهوه‌ای و خاکستری روشن دیده می‌شود و دارای ساخت برشی است. با توجه به بررسی‌های صحرایی، این واحد در بسیاری از نقاط منطقه دستخوش دگرسانی شدید شده و کائولینی شده است. کانسنگ‌های داسیت-آندزیتی منطقه دارای بافت پورفیری با درشت بلورهای پلاژیوکلاز و پیروکسن در یک زمینه‌ریزدانه ریزسنگی تا شیشه‌ای شامل پلاژیوکلاز، پیروکسن، کوارتز، بیوتیت و فلدسپار قلیایی هستند (شکل‌های ۴ الف و ب). پلاژیوکلاز کانی فراوان این سنگ‌ها بوده و ترکیب آن باتوجه به ویژگی‌های نوری در حد الیگوکلاز تا آندزین است.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی از مقاطع سنگی واحد آندزیتی در نور قطبیده متقاطع (XPL): الف) درشت بلورهای پیروکسن و پلاژیوکلاز در زمینه دانه‌ریز ریزسنگی تا شیشه‌ای. ب) درشت بلورهای پلاژیوکلاز، پیروکسن و فلدسپار قلیایی در زمینه دانه‌ریز ریزسنگی تا شیشه‌ای، پ) بلورهای پلاژیوکلاز، پیروکسن و کانی‌های کدر در کنار هم، ت) بلورهای کوارتز و پلاژیوکلاز در کنار هم، ث) پلاژیوکلاز تبدیل شده به سرسیت و ج) دگرسانی شدید و تشکیل کانی‌های رسی و کلسیت.

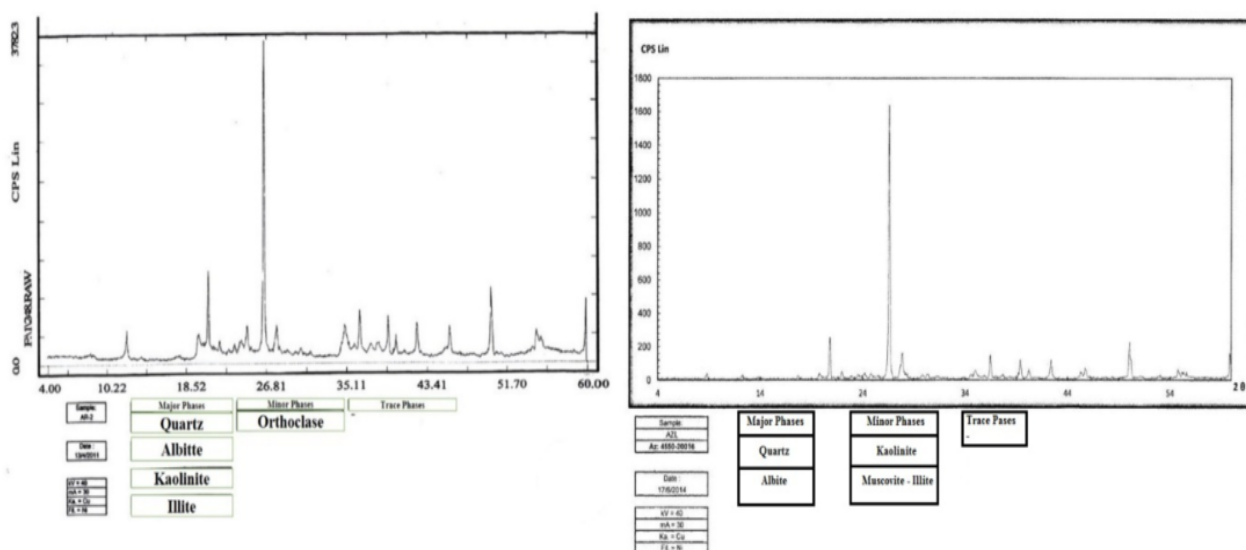
بررسی ویژگی‌های شیمیایی

در نمودار مقدار سدیم نسبت به پتاسیم موجود در سنگ طی دگرسانی [۲۲]، دگرسانی آرژیلی رسی بخش پایین نمودار را در بر گرفته که مقدار K+Na برای نمونه‌های با دگرسانی آرژیلیک پیشرفته تا ۲ درصد، برای دگرسانی آرژیلی رسی حدواسط ۲ تا ۴ درصد و برای دگرسانی آرژیلی رسی ضعیف ۴ تا ۶ درصد است. بر این اساس، نمونه‌های مورد بررسی در گستره دگرسانی آرژیلی رسی حدواسط قرار دارند (شکل ۷).

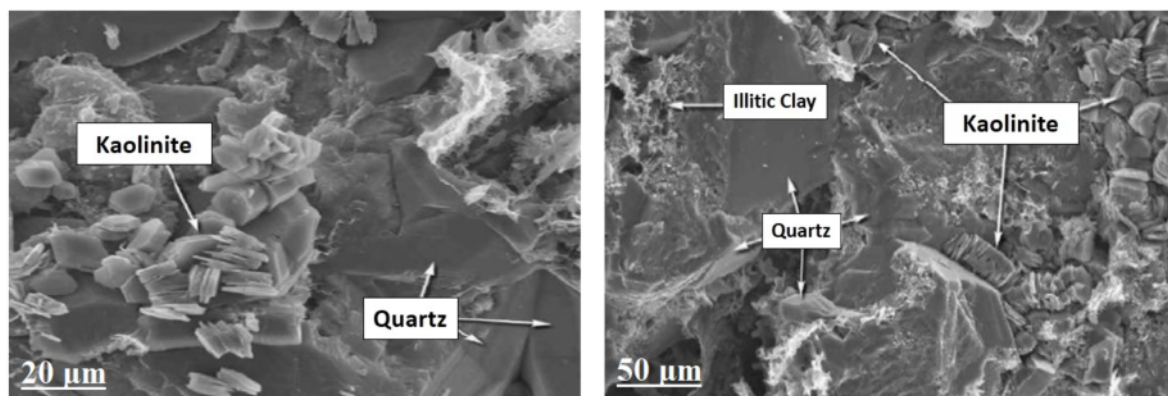
بر پایه داده‌های XRD، کانی‌های کائولینیت، آلبیت و کوارتز به عنوان کانی‌های اصلی حضور دارند که با مقادیر کمی ارتوکلاز، میکا، ایلیت، پیروفیلیت، مونت‌موریلونیت و آناتاز به عنوان کانی‌های فرعی همراهی می‌شوند (جدول ۱ و شکل ۵). بررسی‌های کانی‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بیانگر بر وجود رس‌ها با بافت لایه‌ای در کائولن‌هاست، همچنین کانی‌های کائولینیت، کوارتز و ایلیت دیده می‌شوند (شکل ۶).

جدول ۱ یافته‌های XRD نمونه‌های ذخیره کائولن آرازگونی.

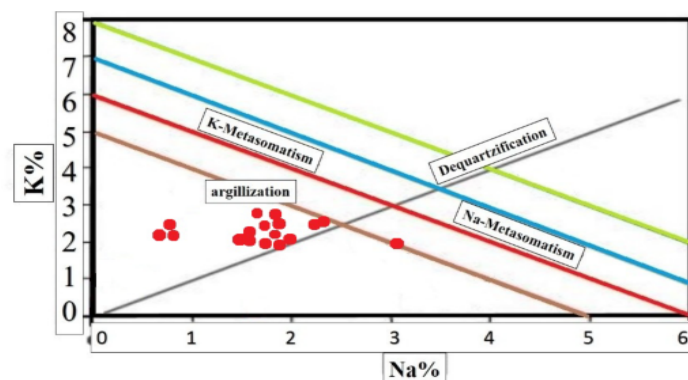
ردیف	نمونه	کانی‌ها
۱	AR1	کوارتز - آلبیت - فلدسپار قلیایی - کائولینیت - میکا - ایلیت - پیروفیلیت - آناتاز
۲	AR2	کوارتز - آلبیت - کائولینیت - فلدسپار قلیایی - میکا - ایلیت - پیروفیلیت - آناتاز - مونت‌موریلونیت
۳	AR3	کوارتز - آلبیت - کائولینیت - فلدسپار قلیایی - ایلیت - میکا - پیروفیلیت



شکل ۵ طیف‌های XRD نمونه‌های ارسالی به آزمایشگاه زرآزما.



شکل ۶ تصاویر SEM از رس‌ها با بافت لایه‌ای در ذخیره کائولن آرازگونی که کانی‌های کائولینیت، کوارتز و ایلیت دیده می‌شوند.



شکل ۷ نمودار Na-K [۲۲] و موقعیت نمونه‌های مورد بررسی بر آن.

محسوب می‌شود، زیرا که اکسید پتاسیم در عمل از رایج‌ترین و مهمترین گدازآورهای اکسیدهای قلیایی و دارای ذوب یا نامتجانس است. از این رو، ذوب آن به طور ناگهانی صورت نمی‌گیرد و در نتیجه، فاز مذاب ایجاد شده سرشار از اکسید پتاسیم در حدی نیست که موجب انهدام بدنه گردد. وجود این اکسید باعث کاهش درجه پخت سرامیک‌ها، کاهش مقدار سوخت و زمان پخت و افزایش عمر مفید کوره می‌شود [۲۵].

بر پایه استاندارد ECC در بدنه‌های سرامیکی، حد قابل قبول اکسید کلسیم ۰/۱ تا ۰/۲ درصد و مقدار مفید اکسید منیزیم ۰/۲۲ تا ۰/۳ درصد است (شکل ۸). مقدار اکسید کلسیم در همه نمونه‌های آرازگونی بیش از حد استاندارد بوده و همچنین مقدار اکسید منیزیم در همه نمونه‌ها به جز در دو نمونه ۴ و ۶ بیش از حد استاندارد است. دلیل بالا بودن مقدار این دو اکسید در نمونه‌ها حضور کانی دولومیت است که افزایش آن‌ها باعث ترکیدن فراورده‌های سرامیکی می‌شود. از این رو، در صورت رفع نشدن این مشکل، احتمال ترکیدن فراورده‌ها طی فرآیند پخت وجود دارد [۲۶].

مقدار مجاز Fe_2O_3 بر پایه استاندارد ECC در فراورده‌های سرامیکی ۰/۳۹ تا ۱ درصد و مقدار استاندارد TiO_2 بین ۰/۰۳ تا ۰/۰۷ درصد است (شکل ۸). با توجه به جدول ۲، در همه نمونه‌های آرازگونی، مقدار اکسید آهن حدود ۱ تا ۴ درصد و مقدار اکسید تیتان حدود ۰/۴ تا ۰/۷ درصد است.

مقدار افت گرمایی بر پایه استاندارد ECC بین ۵ تا ۷ درصد متغیر بوده (شکل ۵)، که براساس جدول ۲ در نمونه‌های آرازگونی (به جز نمونه ۱۳) حدود ۶ تا ۸ درصد است. این باعث ایجاد تخلخل می‌شود و این تخلخل، بر نفوذپذیری، جذب آب و نیز لعاب در فراورده‌های سرامیکی ظریف اثر دارد. میزان تخلخل ایجاد شده در نمونه‌های مورد بررسی نسبت به نمونه‌های ECC نشان دهنده جذب کمتر لعاب در بدنه‌های سرامیکی است.

به طور کلی، مقدار SiO_2 بر اساس استانداردهای ECC برای کاربرد در فراورده‌های سرامیکی ۶۰ تا ۶۸ درصد است (شکل ۸). بر پایه شکل ۵ مقادیر SiO_2 در نمونه‌های معدن آرازگونی در گستره مقادیر استاندارد و حدود ۶۳ تا ۶۷ درصد هستند. افزایش این اکسید منجر به آثار نامطلوبی چون کاهش انقباض، درصد آلومینا و شکل‌پذیری و افزایش زبری فراورده‌های سرامیکی می‌شود [۲۳].

مقدار Al_2O_3 در ترکیب شیمیایی کائولن برای مصرف در بدنه‌های سرامیکی، منجر به افزایش مقاومت فراورده‌های سرامیکی در برابر شوک‌های گرمایی، فشارشی و کششی می‌شود. وجود آن در بدنه در شرایطی که مقدار قلیایی‌ها بالا باشد، موجب افزایش استحکام پخت بدنه و در صورت خلوص بالا منجر به رنگ پخت سفید می‌شود. این اکسید همچنین اگر کانی‌های رسی موجود در آن بیشتر باشند، تا حدی باعث افزایش چسبندگی و شکل‌پذیری می‌شود. استاندارد ECC اکسید آلومینیم، برای کاربرد در فراورده‌های سرامیکی ۱۴ تا ۲۰ درصد است (شکل ۸). با توجه به نتایج بررسی‌های شیمیایی، مقدار اکسید آلومینیم در کائولن آرازگونی ۱۸ تا ۲۱ درصد است (جدول ۲).

مقدار Na_2O بر اساس استاندارد ECC در بدنه‌های سرامیکی ۰/۱ تا ۰/۸ درصد (شکل ۸) که مقدار آن در نمونه‌های آرازگونی (شکل ۸) در این گستره قرار ندارد و بین ۰/۷ تا ۳/۲۶ هستند. افزایش این اکسید باعث واپیچش در بدنه‌های سرامیکی می‌شود، بنابراین برای جلوگیری از اثر نامطلوب این اکسید باید دمای پخت را کاهش داد و یا چسبندگی مواد را با افزودن آلومینا و سیلیس افزایش داد [۲۴].

مقدار اکسید پتاسیم بر اساس استاندارد ECC بین ۰/۱۵ تا ۴ درصد است (شکل ۸). بر پایه شکل ۸، مقدار اکسید پتاسیم در همه نمونه‌های آرازگونی در حد قابل قبول این استاندارد قرار دارد (۲/۶۵ تا ۱/۹۲ درصد). این به عنوان یک مزیت صنعتی



شکل ۸ مقایسه مقدار اکسیدهای اصلی نمونه‌های آراز گونی با استاندارد جهانی ECC

جدول ۲ نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های کائولنی آرازگونی (بر حسب درصد وزنی).

نمونه	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	LOI
۱	۶۳٫۸۱	۲۱٫۹۴	۱٫۶۶	۰٫۶۳	۰٫۴۴	۰٫۳۲	۱٫۸۷	۲٫۵۶	۰٫۰۱	۶٫۳۱
۲	۶۴٫۹۱	۲۰٫۴۰	۲٫۳۵	۰٫۶۰	۰٫۳۹	۰٫۳۶	۰٫۸۵	۲٫۳۸	۰٫۰۱	۷٫۱۲
۳	۶۴٫۱۶	۱۸٫۵۲	۳٫۲۷	۰٫۵۷	۰٫۳۳	۰٫۷۷	۱٫۶۷	۲٫۱۱	۰٫۰۱	۷٫۵۰
۴	۶۴٫۹۳	۲۰٫۹۹	۱٫۳۴	۰٫۵۱	۰٫۲۸	۰٫۵۰	۲٫۱۷	۲٫۴۵	۰٫۰۱	۶٫۶۹
۵	۶۴٫۱۳	۱۹٫۹۳	۲٫۸۷	۰٫۴۹	۰٫۳۴	۰٫۶۰	۲٫۱۸	۲٫۴۷	۰٫۰۱	۶٫۷۰
۶	۶۴٫۸۶	۱۸٫۴۰	۳٫۹۶	۰٫۴۶	۰٫۳۰	۰٫۷۳	۱٫۵۳	۲٫۱۰	۰٫۰۱	۷٫۲۸
۷	۶۷٫۸۰	۱۹٫۰۰	۱٫۲۶	۰٫۳۹	۰٫۱۰	۰٫۴۱	۱٫۹۲	۱٫۹۲	-	۶٫۵۹
۸	۶۷٫۶۰	۱۸٫۸۰	۱٫۱۳	۰٫۴۵	۰٫۱۶	۰٫۶۱	۰٫۷۰	۲٫۲۶	-	۶٫۶۳
۹	۶۵٫۰۰	۲۰٫۱۰	۱٫۳۴	۰٫۳۵	۰٫۱۰	۰٫۷۰	۱٫۹۰	۱٫۹۶	-	۷٫۸۹
۱۰	۶۶٫۸۰	۱۹٫۱۰	۱٫۲۴	۰٫۳۹	۰٫۱۲	۰٫۵۷	۱٫۵۰	۲٫۰۵	-	۷٫۰۳
۱۱	۶۶٫۶۰	۱۹٫۰۰	۱٫۲۶	۰٫۴۳	۰٫۱۵	۲٫۱۵	۰٫۸۳	۲٫۰۲	-	۷٫۲۳
۱۲	۶۲٫۰۰	۲۰٫۷۰	۱٫۰۶	۰٫۴۵	۰٫۱۶	۱٫۵۸	۳٫۲۶	۲٫۰۸	-	۸٫۳۸
۱۳	۶۲٫۷۸	۲۰٫۷۲	۱٫۳۵	۰٫۴۵	۰٫۴۴	۰٫۵۷	۱٫۷۹	۲٫۰۵	۰٫۰۱	۹٫۸۰
۱۴	۶۳٫۸۳	۲۰٫۱۷	۱٫۳۳	۰٫۴۴	۰٫۴۲	۱٫۲۲	۱٫۶۹	۲٫۶۵	۰٫۰۱	۷٫۸۴
۱۵	۶۴٫۶۰	۱۸٫۸۵	۳٫۷۹	۰٫۵۴	۰٫۳۵	۰٫۶۱	۱٫۸۳	۲٫۱۱	۰٫۰۱	۶٫۹۰
۱۶	۶۴٫۱۶	۱۹٫۰۲	۲٫۷۷	۰٫۵۷	۰٫۳۳	۰٫۷۷	۱٫۶۷	۲٫۱۱	-	۷٫۵۰
۱۷	۶۳٫۸۳	۲۰٫۴۹	۱٫۱۵	۰٫۴۴	۰٫۴۲	۰٫۹۸	۱٫۶۹	۲٫۶۵	-	۷٫۹۴

بررسی ویژگی‌های فیزیکی

با توجه به اثر بررسی ویژگی‌های فیزیکی بر اقتصاد معادن کائولن که تأمین کننده مواد اولیه صنایع کاشی و سرامیک است، ۵ نمونه با در نظر گرفتن تنوع ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی از منطقه به طور اصولی برداشت شدند، که نتایج بررسی‌ها آن‌ها به اجمال در جدول ۳ آورده شده است و در ادامه بیان می‌شود.

با توجه به این که روند نمونه‌برداری از AR-4 تا AR-S به ترتیب از لایه بیرونی معدن تا لایه‌های درونی آن است، کیفیت ماده معدنی از لایه‌های بیرونی تا لایه‌های درونی آن بهتر می‌شود. بر این اساس، در یک چسبندگی ثابت، چگالی دوغاب این خاک‌ها از AR-4 تا AR-S کاهش نشان می‌دهد. به بیان دیگر، ریزدانگی و در پی آن شکل‌پذیری افزایش یافته و با بهتر شدن تراکم‌پذیری خاک، چگالی ظاهری قطعه متراکم شده، استحکام خام و استحکام خشک بیشتر می‌شود. بالا بودن چگالی ظاهری قطعه متراکم شده به معنی حجم تخلخل‌های بسته کمتر در قطعه و نزدیک بودن هرچه بیشتر ذرات به هم است. در نتیجه در یک دمای پخت ثابت، پخت با کیفیت و انقباض پخت بیشتر و استحکام پخت بالا به ترتیب برای AR-4 تا AR-S است. با کاهش حجم تخلخل‌های بسته، حجم تخلخل‌های باز کاهش یافته و میزان جذب آب نیز پایین می‌آید. بر این اساس، با پیشروی معدن به سمت لایه‌های درونی، ماده معدنی رسی‌تر می‌شود. این امر باتوجه به مقادیر افت گرمایی نیز مشخص است به طوری مقدار آن بیشتر در

AR-S نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. رنگ پس از پخت قطعه مربوط به لایه‌های درونی به ویژه AR-S، روشن‌تر از لایه‌های بیرونی است و از AR-S تا AR-4 به ترتیب تیره شده و قرمزی آن بیشتر می‌شود (جدول ۳). با توجه به یافته‌های XRD (جدول ۱)، این خاک دارای هر سه جزء مثلث سه تایی کائولن، فلدسپات و کوارتز است و کانی مونتموریلونیت دارد که باعث افزایش استحکام خام و استحکام خشک آن می‌شود.

خاک معدن آرازگونی را بر پایه ترکیب کانی‌شناسی و ویژگی‌های فیزیکی می‌توان در گروه کائولن‌هایی با ضریب انبساط گرمایی پایین و مقاومت خشک بالا قرار داد مقاومت خشک بالا بدلیل چسبندگی بودن این خاک بوده که مربوط به چگونگی قرار گرفتن ورقه‌های تشکیل دهنده آن‌هاست ولی چیدمان این ورقه‌ها چنان است که اجازه جذب آب چندانی را نمی‌دهد. در نتیجه این خاک با وجود چسبندگی بالا و مقاومت خشک مناسب، جذب آب بالایی ندارد که سبب روان نشدن در دوغاب و بنابراین بالا بردن مصرف روانسازهای گران قیمت در فرمول‌بندی شده و از نظر رنگ به دو نوع خاک با آهن بالا و آهن پایین تقسیم می‌شود (جدول ۳).

از ویژگی‌های بسیار مهم این خاک انقباض خطی بالا (۹/۹۷ – ۶/۸ درصد)، مقاومت خشک بالا (22 kg/cm^2) و ضریب انبساط گرمایی نسبت پایین ($67-69 \text{ K}^{-1}$) است (جدول ۳). این خاک از معدود خاک‌هایی است که به تنهایی می‌توان آن را به عنوان یک فرمول‌بندی در بدنه کاشی و سرامیک استفاده نمود (جدول ۴).

جدول ۳ ویژگی‌های فیزیکی کانسار کائولن آرازگونی.

	AR-S	AR-1	AR-2	AR-3	AR-4
چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	۱,۶۵۵	۱,۶۶۶	۱,۶۶۸	۱,۶۷۵	۱,۶۷۶
چسبندگی (نازل ۴) (ثانیه)	۳۸-۴۰	۳۸-۴۰	۳۸-۴۰	۳۸-۴۰	۳۸-۴۰
مانده روی الک در دانه بندی ۲۳۰ مش	۱,۴۶	۱,۷۲	۱,۷۸	۱,۸۹	۱,۸۵
استحکام خام (کیلوگرم بر سانتی متر مربع)	۵-۸	۴-۷	۴-۶	۴-۶	۴-۵
استحکام خشک (کیلوگرم بر سانتی متر مربع)	۴۸-۵۲	۴۱-۴۶	۴۲-۴۵	۳۸-۴۴	۳۸-۴۲
استحکام پس از پخت (کیلوگرم بر سانتی متر مربع)	۶۱۳	۵۴۳	۵۲۱	۵۰۸	۴۹۷
انقباض پس از پخت (%)	۹,۸۱	۹,۱۵	۸,۷۴	۸,۶۳	۸,۲۹
دمای پخت (سانتی گراد)	۱۱۶۸	۱۱۶۸	۱۱۶۸	۱۱۶۸	۱۱۶۸
مدت پخت (دقیقه)	۷۰	۷۰	۷۰	۷۰	۷۰
جذب آب	۱,۴۱	۱,۸۹	۱,۸۵	۲,۳۱	۲,۵۸
رنگ پخت (سفیدی، قرمزی و زردی)	۱۲, ۵, ۶۴	۱۱, ۷, ۶۴	۱۳, ۸, ۶۲	۱۱, ۹, ۶۲	۱۱, ۱۱, ۶۱
مواد فرار	۹,۵۴	۸,۷۱	۸,۳۵	۸,۲۹	۷,۲۶

جدول ۴ ویژگی‌های فیزیکی مواد معدنی در معدن خاک صنعتی آرازگونی.

نام کارخانه	استحکام خشک (kg/cm^2)	استحکام پخت (kg/cm^2)	جذب آب	انقباض پس از پخت (%)	ضریب انبساط گرمایی	رنگ پخت	دما ($^{\circ}\text{C}$) و مدت پخت (mi)
کاشی سینا	۲۲	۳۸۰	۷,۳۸	۹,۹۷	۶۹	صورتی	۷۰ و ۱۱۶۴
کاشی کسری	۲۲	۳۲۰	۹,۵	۶,۸	۶۷	صورتی	۵۰ و ۱۱۵۵

بحث

با بررسی‌های انجام شده و با توجه به مطالب زیر، اهمیت بررسی ویژگی‌های فیزیکی در این کائولن بیشتر مشخص می‌شود.

در صنایع کاشی، سرامیک، چینی و هر صنعتی چون مقره سازی که قطعه‌های سرامیکی تولید می‌کند، برای تولید قطعه‌های در اندازه‌های بزرگ نیاز به وجود مقاومت خشک در فرمول‌بندی است از طرفی، تولید قطعه‌های بزرگ به ویژه در کاشی، سرامیک و چینی نیاز شدید بازار امروزی داخل و خارج از کشور است. برای تأمین استحکام خشک چاره‌ای جز قرار دادن خاک‌های با چسبندگی بالا در فرمول بندی وجود ندارد، ولی اغلب خاک‌های چسبنده مانند مثل بنتونیت‌ها و یا خاک‌های سنگ گچ سبب روان دودی (عکس عمل روان‌سازی) شده و مصرف بالای روان‌سازهای گران‌قیمت را در پی دارد. البته، تأمین مقاومت خشک با بنتونیت یا ایلیت‌ها به مقاومت و استحکام پس از پخت کمک چندانی نمی‌کند، ولی استفاده از با یک خاک کائولینیتی افزون بر ایجاد مقاومت خشک پیش از پخت، سبب بالا رفتن مقاومت فراورده نهایی نیز می‌شود.

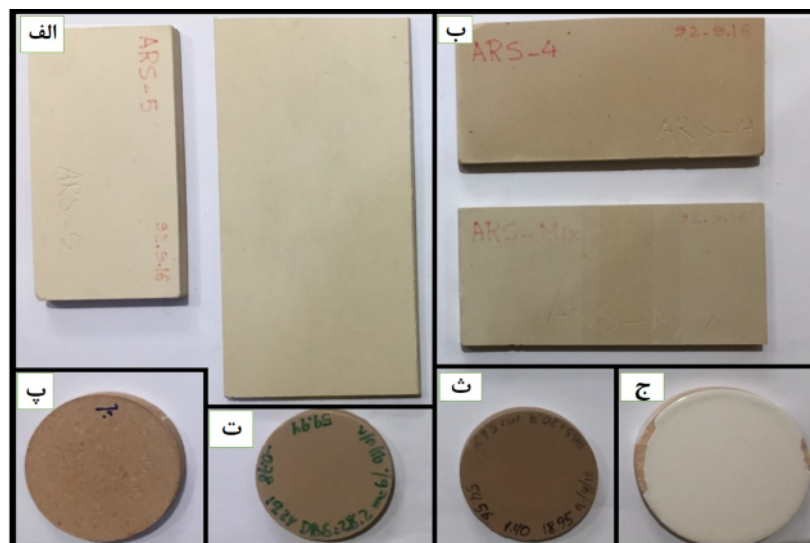
پایین بودن ضریب انبساط گرمایی بدنه یک ویژگی بسیار مطلوب است. کائولن‌های سفیدپخت (کرم‌پخت) ضریب پایین در ایران بسیار کم هستند و ضریب انبساط گرمایی 67K^{-1} برای این خاک بسیار مهم است.

در تولید کاشی چینی و کف، پایین بودن جذب آب ضروری بوده و این امر نیازمند انقباض پس از پخت پایین است و اغلب کائولن‌ها انقباض پس از پخت ندارند، ولی از ویژگی‌های قابل توجه کائولن معدن آرازگونی داشتن انقباض پخت بسیار مناسب به دلیل وجود عناصر قلیایی در آن است.

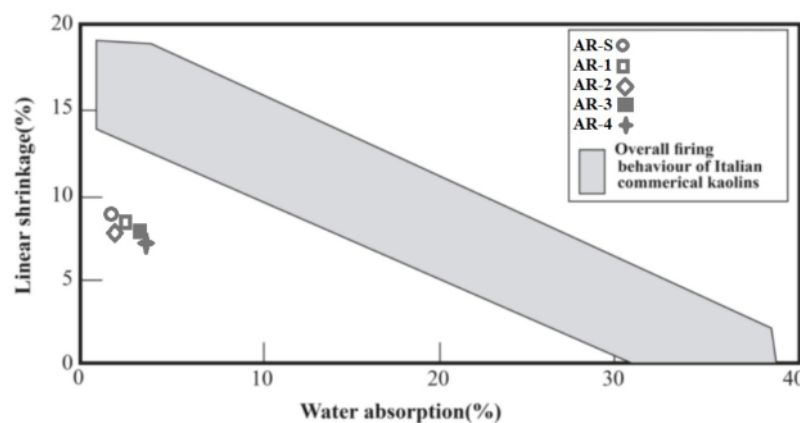
در نتیجه، این کائولن، به دلیل داشتن ویژگی‌های بیان شده، می‌تواند به صورت تک خاک مورد مصرف در صنایع سرامیک استفاده شود.

مهمترین عامل اثر گذار بر رنگ پخت سرامیک، ترکیب شیمیایی ماده معدنی و ناخالصی‌های همراه آن و به عبارت دقیق‌تر، مقدار اکسیدهای آهن، تیتانیم، منگنز و مواد آلی است. اکسید آهن موجب رنگ قرمز تا قهوه‌ای، اکسید تیتانیم منجر به رنگ سیاه، اکسید منگنز باعث ایجاد رنگ صورتی و مواد آلی باعث رنگ خاکستری در سرامیک‌ها می‌شوند (شکل ۹).

همچنین با توجه به شکل ۱۰ که گستره انقباض و میزان جذب آب برای نمونه چینی باواریا در ایتالیا را نشان می‌دهد، میزان جذب آب بین ۱۲ تا ۲۱ و درصد انقباض ۶ تا ۱۰ درصد است [۲۷]. چنان که دیده می‌شود، بین درصد جذب آب و میزان انقباض رابطه معکوس وجود دارد. برای نمونه‌های کائولنی مورد بررسی، پایین بودن میزان جذب آب و انقباض به دلیل حضور فلدسپارها و ایلیت است که این امر باعث می‌شود که این کائولن‌ها برای مصارف کاشی مناسب باشند (شکل ۱۰).



شکل ۹ رنگ نمونه‌های کائولنی آرازگونی پس از پخت: الف) کرمی روشن، ب) کرمی تیره، پ و ت) قهوه‌ای روشن، ث) قهوه‌ای تیره، ج) بدنه با لعاب.



شکل ۱۰ نمودار درصد انقباض نسبت به میزان جذب آب نمونه‌های چینی باواریای ایتالیا [۲۷] به همراه نمونه‌های برداشتی از منطقه آرازگونی.

برداشت

بخش عمده منطقه مورد بررسی از سنگ‌های آتشفشانی با ترکیب داسیت-آندزیتی الیگومپوسن تشکیل شده است که در اثر دگرسانی گرمایی به شدت دگرسان گردیده‌اند. بررسی‌های سنگ‌نگاری نشان می‌دهد که کانی‌های اصلی داسیت - آندزیت‌ها شامل پلاژیوکلاز، پیروکسن، کوارتز، بیوتیت و فلدسپار قلیایی هستند بوده و بافت پورفیری غالب است. براساس داده‌های XRD، کانی‌های کائولینیت، آلبیت و کوارتز به عنوان کانی‌های اصلی حضور دارند که با مقادیر کمی ارتوکلاز، میکا، ایلیت، پیروفیلیت، مونت‌موریلونیت و آاناتاز به عنوان کانی‌های فرعی همراهی می‌شوند. با توجه به ویژگی‌های همه نمونه‌ها، معدن آرازگونی بر پایه با استاندارد ECC مناسب کارست در بدنه‌های سرامیکی است. در کائولن، مهمترین اکسیدهای تعیین کننده کیفیت فراورده، اکسیدهای سیلیس و

آلومینیم هستند. افزایش اکسید سیلیس و در پی آن کاهش آلومینا منجر به آثار نامطلوبی در کاهش انقباض، شکل‌پذیری و مقاومت در برابر شوک‌های گرمایی، کششی، فشارشی و استحکام پخت بدنه فراورده‌های می‌شود. مقدار SiO_2 ، Al_2O_3 ، K_2O و LOI در نمونه‌های آرازگونی در حد استاندارد ECC برای صنعت کاشی و سرامیک است با توجه به ترکیب کانی‌شناسی و ویژگی‌های فیزیکی، خاک معدن آرازگونی را می‌توان در گروه کائولن‌هایی با ضریب انبساط گرمایی پایین و مقاومت خشک بالا قرار داد. مقاومت خشک بالا به دلیل چسبندگی بودن این خاک ناشی از چگونگی قرار گرفتن ورقه‌های تشکیل دهنده آن‌ها است. البته، چیدمان این ورقه‌ها چنان است که اجازه جذب آب چندانی را نمی‌دهد، در نتیجه این خاک با وجود چسبندگی بالا و مقاومت خشک مناسب، جذب آب چندانی ندارد که سبب روان نشدن در دوغاب و در نتیجه

- [13] Dill H.G., Kaufhold S., Helvaci C., "The physical-chemical regime of argillaceous interseam sediments in the Emet borate district, Turkey: a transition from non-metallic volcano-sedimentary to metallic epithermal deposits", J. Geochem. Explor. 156, 44-60.
- [14] Jessica E. K., "The Georgia kaolins: geology and utilization". Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 105 (2002).
- [15] Dill H.G., Kaolin Soil, "rock and ore from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments". Earth-Science Reviews. 16-129 (2016).
- [16] Agi A.A., Gbonhinbor J.R., "Physical Properties of Kaolin Used In Soap Production In Nigeria", The International Journal Of Engineering And Science (IJES), Volume2, Issue 10 (2013) 10-15.
- [17] Lorenz W., Gwosdz W., "Bewertungskriterien für Industriemineralien", Steine und Erden, Teil 1, Tone. Geol. Jb. H 2 (1997) 1-108
- [18] Keller G., "The principles of chemical weathering", Lucas, Columbia, Missorri (1959).
- [19] Aqanbati A., "Geology of Iran", Geological Survey of Iran Geological organization and mineral exploration of Iran (2004) 582 pages.
- [20] Nabavi M., "Introduction to Geology of Iran", Geological Survey of Iran, (1976) 109 pages.
- [21] khalghi M., Alawi Naini M., "Geological Map of shahin dezh (1:100000)", Geological Survey and Mineral Exploration of Iran (1998).
- [22] Cuney M., Leroy J., Valdiviezo P.A., Daziano C., Gamba M., Zarco A.J., Morello O., Ninci C., Molina P., "Geochemistry of the uranium mineralized Achala granitic complex, Argentina: Comparison with hercynian peraluminous leucogranites of Western Europe", In: Metallogensis of Uranium deposits [M], IAEA-Tc-542/16, Vienna, p:211-232 (1989).
- [23] Gorjestani S., "Ceramics and Industry", Javidan Kherad Publications, (2005) 499 pp.
- [24] Marcel B., Maria G., "Mineralogy and technological properties of some kaolin types used in ceramic industry, Studia Universities Babes – Bolyai, Vol 1 (2004) 33-39
- [25] Bickly roller hearth kiln, Interceram, (1982) Vol.31.No.5
- [26] Rahimi A., Matin M., "Delicate Ceramics Technology", Iran Porcelain Soil Industries Company, (2007) 574 p.
- [27] Kolli M., "Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin", Ceramics International 33, (2007) 1435-1443.

بالا بردن مصرف روانسازهای گران قیمت در فرمول بندی می-شود. از ویژگی های بسیار مهم این خاک انقباض خطی بالا ($9.97 - 6.8$) درصد، مقاومت خشک بالا (22 kg/cm^2) و ضریب انبساط گرمایی به نسبت پایین ($67-69 \text{ K}^{-1}$) است. این خاک از معدود خاک هایی است که به می توان تنهایی آن را به عنوان یک فرمول بندی بدنه استفاده نمود اما برای استفاده در صنایع دیگر نیازمند به فرآوری است.

مراجع

- [1] Prasaed M. S., "kaolin Processing, Properties and application", Applied clay science (1991).
- [2] Konta J., "Clay and Man clay row materials in the service of man", Applied clay science, vol.10 (1995) 273-353p.
- [3] Aras A., Albayrak M., Sobolev K., "Evaluation of selected kaolin clays as a raw material for the Turkish cement and concrete industry", Clay Minerals 42 (2007) 1-15.
- [4] Dombrowski t., "The origins of kaolinite. Implications for utilization. In: Carty, W.M., Sinton, C.W., (Eds)", Science of Whitewares II. American Ceramic Society, Westerville, OH, PP. 3-12.
- [5] Murray H.H., "Applied Clay mineralogy", Developments in Clay Science (2007) 180p.
- [6] Adamis Z., Williams R.B., "Bentonite, Kaolin and Selected clay minerals", Environmental Health Criteria 231 (2005) 1-80.
- [7] Dill H. G., Bosse H. R., Kassbohm J., "Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central America Cordillera (Werstern Salvador)". Economic Geology 95 (2000) 517-538.
- [8] Chandrasekhar S., Ramaswamy S., "Investigation on a gray kaolin from south east India", Applied Clay Science 37 (2007) 32-46.
- [9] Klein C., Hurlbut Jr CS., "Manual of Mineralogy", John Wiley & Sons. Inc., New York. 1999.
- [10] Lanson B., Beaufort D., Berger G., Bauer A., "Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: A review", Clay Minerals 37 (2002) 1-22.
- [11] Longstaffe F.J., "Short course in clay and resource", geologist: mine. Ass. Of Canada, 199p (1981).
- [12] Miranda-Trevino J.C., Coles C.A., "Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH", Applied Clay Science 23 (2003), 133-139.